

コロイド気液固相分離における結晶相の安定性

東工大 三好早希、石川正道

Stability of crystalline phase in colloidal gas-liquid-solid phase separation

Saki Miyoshi and Masamichi Ishikawa

Dept. Innovative & Engineered Materials, Tokyo Institute of Technology

4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502 E-Mail: ishikawa@iem.titech.ac.jp

Abstract: We report that polystyrene colloids, which are initially homogeneous particles, spontaneously transform into gas, liquid, and solid phases in aqueous solvents and that their phase relations are determined by a common phase diagram containing the gas-liquid critical point. The crystallinity of colloidal crystals was evaluated by the Delaunay triangulation. In this method, the particle position are connected each other and triangles are generated. Here we define the ratio of the number of regular triangles to the total number as the crystallinity. As a result, we found the maximum crystallinity at a salt concentration. We examined the factor which control the stability of crystals based on this result.

Key words; Gas-liquid-solid phase separation, Like-charged colloids, Phase diagram, Delaunay triangulation

はじめに

荷電コロイド分散系は、従来、コロイド粒子が溶媒中に分散した 1 成分系の溶液とみなされることが多かった。しかしながら、最近では、巨視的なコロイド粒子と微視的な対イオンあるいは塩イオンを含む多成分系とみなす考え方が広まりつつある。すなわち、巨視的なコロイド粒子同士の相互作用のみ（微視的イオンは、コロイド粒子の電氣的ポテンシャルを遮蔽する）とするモデルに対して、微視的イオンも静電的には同等の寄与をもつと考えるモデルである。後者の取り扱いは、両者の中でサイズと電荷が極端に異なることから、理論、計算シミュレーションにおいて著しい困難さを持ち込むことになる。

我々は、重力沈降過程において生じる荷電コロイド粒子の得意な相分離現象を報告した¹⁾。コロイド粒子は、セル（ガラス）底面に堆積した後に、自己集積し、平衡状態ではコロイド粒子が希薄な気相、密度の高い液相、さらに結晶相に相分離することを明らかにした。ファン・デル・ワールスの理論によると、気液相分離が生じるためには、粒子間に引力が作用することが期待される。しかしながら、コロイドのように一様に負に荷電した粒子の間に引力が作用するかどうかは、ラングミュアの DLVO 理論批判の論文（1938）以来、重大な理論上の課題を孕んでおり、現在に至っても解決をみていない²⁾。

我々は、国際宇宙ステーション“きぼう”を用いたコロイド相分離実験を計画している。宇宙実験の狙いは、重力による堆積効果が働かない宇宙環境で、純粋に電荷効果のみによる相分離が生じるかどうかを検証することにある。特に荷電コロ

イドの相分離では、重力堆積により粒子が常にガラス基板に近接しており、重力が粒子-粒子あるいは粒子-基板との間に働く相互作用を覆い隠している可能性が否定できない。宇宙実験によって重力堆積の効果を消去できることは、電荷相互作用の有無を明らかにする上で大きな意義がある。本研究では、結晶相に着目して、その安定性を支配する因子について検討し、重力による影響をなくすことによってはじめて明らかとなる純粋に荷電相互作用に基づくコロイド相分離現象の機構について報告する。

実験

用いた粒子は、 $3\mu\text{m}$ 直径のポリスチレン粒子（Duke 社製）、密度 1.05 g/cm^3 である。コロイド粒子は、事前に Bio-Rad 社製イオン交換樹脂を用いて脱塩したものをを用いた。コロイド集積の観察は、図 1 に示すようなセルを用いた。溶媒には、水-エタノール（50：50）混合溶液を用いることによって、粒子が重力堆積によって、1 粒子層を形成する条件を実現した。

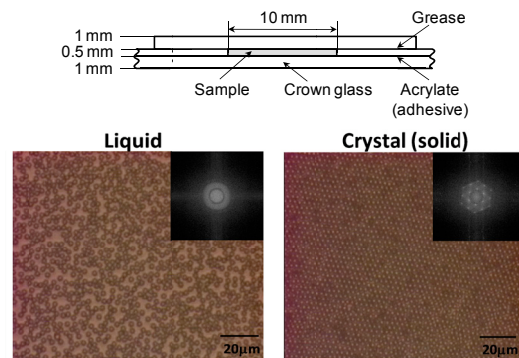


図 1 コロイド集積セルおよび液固相観察写真

結果と考察

コロイド粒子数を一定として、塩濃度を変化させたことによって、粒子密度-塩濃度平面において、液固相図の作成を行った。密度は、顕微鏡による観察面積に見出される粒子数をカウントし、一粒子層を形成するとして、粒子の充填率を計算することによって求めた。また、塩濃度の調整は、KCl にて行った。得られた相図を図 2 に示す。固相の密度は、塩濃度の低い条件から増加する傾向を示し、 10^{-5} M 濃度以上では、結晶相は観察されなかった。一方、液相の密度は塩濃度の変化に対して一定であり、固相に対して密度ギャップを示した。

次に、結晶相の安定性と塩濃度との相関を調べるために、各塩濃度における結晶相の完全性を評価した。結晶相は、基板上で六方配列をすることから、固相状態（動径分布関数の評価によって判定された）での粒子の中心位置を結ぶことによって得られるドロネー (Delaunay) の三角形を求め、三角形の全数 (N_{all}) に対する正三角形の数 ($N_{regular}$) の比率によって定義される秩序度 (Regularity) を測定することによって評価した。

$$\text{Regularity} = \frac{N_{regular}}{N_{all}}$$

図 3 には、ドロネー法による完全性評価の例を示す。上図は完全性が高い場合 (秩序度=1)、下図は完全性が低い場合 (秩序度=0.56) を示す。このような方法によって求められた、秩序度の塩濃度依存性を図 4 に示す。塩濃度の増加によって結晶の安定性が高まり、 10^{-5} M に近づくに従って極大となり、それ以上の濃度では、結晶相は消滅することが分かった。

従来、コロイド結晶の安定性は塩の混入によって損なわれることが報告されている。本研究においても、 10^{-5} M 以上の塩濃度では結晶は存在することができず従来の知見と一致する。しかしながら、本研究によれば、塩の存在は、結晶相の安定性を高めることが明らかとなった。コロイド結晶の安定性を高める塩の役割に関しては、これまで報告がない。この結果は、コロイド集積がコロイド粒子間の反発相互作用のみではなく、引力的な相互作用によっても支配されることを示している。

参考文献

- 1) M. Ishikawa and R. Kitano, *Langmuir*, **26**, 243(2010).
- 2) I. Langmuir, *J. Chem. Phys.*, **6**, 873 (1938).

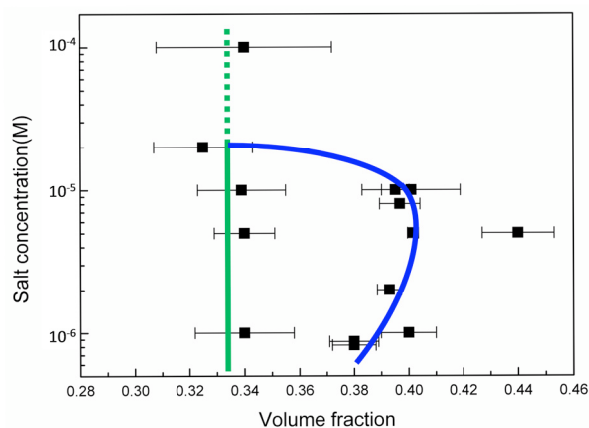


図 2 二次元集積系における液固相分離相図。粒子サイズは $3\mu\text{m}$ 、50%水-エタノール系¹⁾。

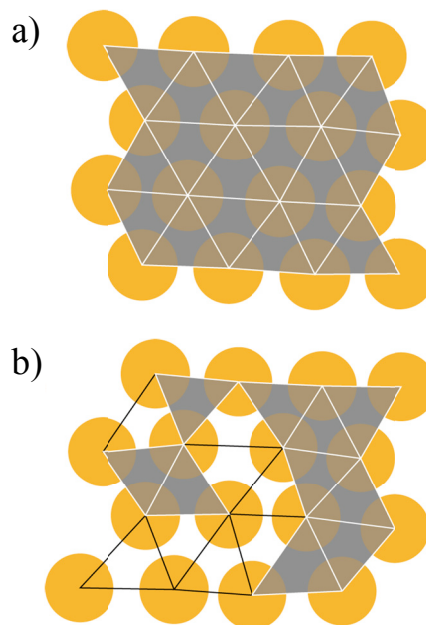


図 3 ドロネー法による結晶相の完全性の評価

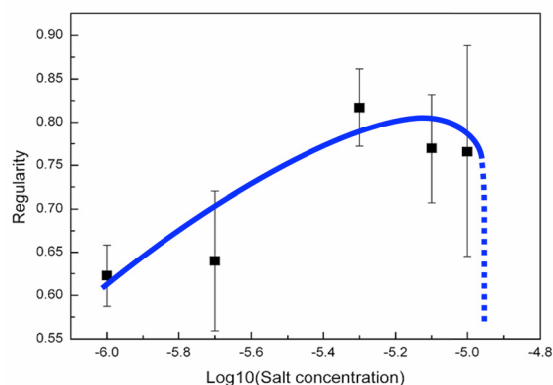


図 4 二次元集積系における結晶の安定性と塩濃度との相関。